

II-186 電気絶縁油の水分測定における問題点

井 上 秀 夫

A Question on Moisture Measurement in Electric Insulating Oil

Hideo INOUE

Abstract

Moisture content in electric insulating oil has an influence on electric property, but the method of its measurement is not standardized yet. In recent, the moisture content in oil is measured by means of the quantitative analysis of reagent by Karl Fischer, but it has a point of question.

In order to validate Karl Fischer's method, we conducted various measuring experiments, concerning such matters as the factor of Karl Fischer's reagent, proper quantity of samples, etc.

1 まえがき

絶縁油の吸湿性は著しく、水分が存在すると絶縁油の電気特性等に影響することはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾。絶縁油を使用する時は脱水脱気処理を行なうが、どの位の水分が除去できたか測定する必要がある。また、使用中の絶縁油の含有水分を測定することによって、絶縁油の状態を知ることにも可能である。一般に絶縁油の水分測定法には、電気的方法、化学的方法、及び物理的方法があるが、それぞれ一長一短あり、絶縁油のような微量水分を正確に測定するにはあまり適さない。

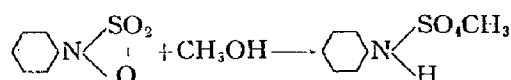
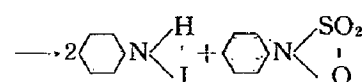
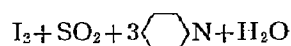
1935年 Karl Fischer によって発見された水分定量法は化学的方法に属するものであるが、滴定法であり、水に鋭敏に反応する試薬を用いるため、迅速、精密に微量水分が測定できるので、日本工業標準規格 (JIS) 等で採用されている⁽¹⁾⁽⁵⁾。絶縁油の規格 (JIS C 2320, JIS C 2321) には絶縁油の含有水分測定法が規格化されていないため絶縁油の水分測定法はまちまちであるが、ほとんどの場合カール・フィッシャー法 (以下 K・F 法と略) で行なわれている。

K・F 法による絶縁油の水分測定に関しては幾つかの問題点があるので、著者はこれらを実験的に検討したので報告する。

2 測定上の問題点

K・F 法は、ヨウ素、亜硫酸ガス、ピリジン及びメ

タノールを成分とするカール・フィッシャー試薬 (以下 K・F 試薬と略) が、水と特異的に反応する性質を利用した水分定量法で、その反応は次の式で示される。



この反応によって、力価 (水当量=試薬 1ml と反応する水の mg 数) のわかっている K・F 試薬で、試料油を滴定し、試薬の消費量から次の式によって試料油の含有水分を求めることができる。

$$\text{試料水分 (ppm)} = \frac{\text{力価} \times \text{K・F 試薬の消費量 (ml)}}{\text{試料重量 (mg)}} \times 10^3$$

K・F 試薬による水分測定の滴定終点は、視覚法と電気的方法の二つの検出法があるが、最近では後者のデッド・ストップ法が多く用いられている。

K・F 法で水分測定を行なう場合、あらかじめ K・F 試薬の力価を検定する必要があり、一般には標準メタノール液 (力価検定用として水分含有量の正確に検定されている標準液) による検定が行なわれている。この場合、滴定フラスコ内を標準水メタノール液等を用いて K・F 試薬で完全に無水の状態にしてから行なわないと正確な K・F 試薬の力価検定ができない。

絶縁油の含有水分を測定する場合、水分を試料油から抽出移行させるために溶剤を用いるが、これは市販

されているクロロホルム・メタノール混合脱水溶剤を用いると便利であるが、試料を滴定フラスコ内へ注入する前に K・F 試薬で完全に無水の状態にし、試料注入後は充分攪拌（10分以上）する必要がある。

実際に、K・F 法で絶縁油含有水分の測定上問題となる点を要約すると次のようなことが挙げられる。

- ① K・F 試薬の力価検定方法。
- ② 試料油量と溶剤量の関係について。
- ③ 試料採取量の適量。
- ④ K・F 試薬の力価の違いによる影響。
- ⑤ 採取試料の放置時間の影響。

上記の事項について、鉱油を使用して行なった測定結果について述べる。

3 測定結果及び考察

測定に用いたカール・フィッシャー水分測定装置は、自動滴定型のもので、滴定ビュレットは 10mL、刻度 0.05mL で、バイパス回路が備えられていて、一滴が約 0.02mL まで調整できるようになっている。滴定終点判定法はデッド・ストップ法により、マジック・アイが60秒間開いたままでいる点を終点としている。

3-1 K・F 試薬の力価検定方法

絶縁油の含有水分は、K・F 試薬の力価、消費量及び試料重量から計算によって求めるが、K・F 試薬の消費量は使用する滴定ビュレットの刻度によって、試料の重量は秤量装置の精度によって解決することができる。従って、試料の含有水分を正確に求めるには K・F 試薬の力価検定方法に限られてくる。

K・F 試薬の力価検定方法は前述のように、一般には標準水メタノールを用いて行なっているが、一度開封すると外気によって含水量が変化する恐れがあるので、ビュレットに標準水メタノール液を送り込む場合外気をシリカゲル等の乾燥管を通じて行ない、使用しない時は外気と完全に遮断し、塩化カルシウム封入デシケータ中に保存する必要がある。このように標準水メタノール液は開封後の取り扱いに欠点があるので、純水を用いて K・F 試薬の力価を検定することもできるが、少量の水を正確にはかりとることにやや難点がある。

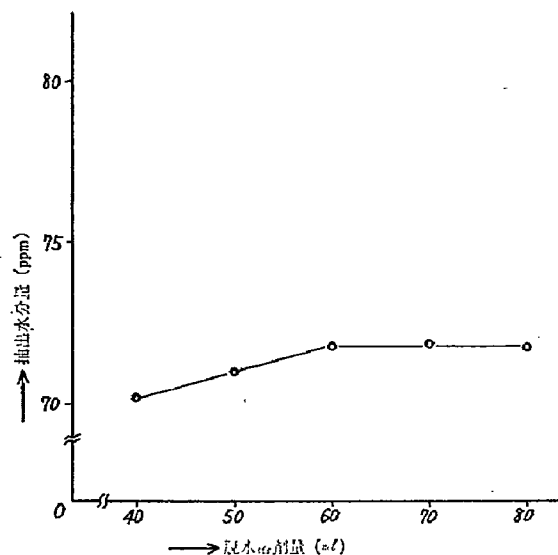
表 1 に K・F 試薬の力価を標準水メタノール液を用いた場合と、マイクロシリンジを用いて純水で検定した場合の結果を示す。また、純水を滴定フラスコへ注入する時は徐々に注入するよりも瞬時に注入した方が良好な結果が得られるとの報告⁽⁶⁾もある。両者を比較した場合、標準水メタノール液を用いて行なったほうが簡単に K・F 試薬の力価検定が行なうことができる。

表 1 標準水メタノールと純水による K・F 試薬の力価検定

	K・F 試薬消費量 (mL)	K・F 試薬力価 (mgH ₂ O/mL)
標準水メタノール 5mL	3.44	2.86
純 水 15μL	5.22	2.87

3-2 試料油量と溶剤量の関係

絶縁油の含有水分を測定する場合、K・F 試薬を滴下する前に、絶縁油を完全に溶解させて含有水分を抽出させるために脱水溶剤を用いる。脱水溶剤の必要量は試料油の量によって決まるが、その割合をどの位にすれば良いかを調べるために、試料油量に対する脱水溶剤量の比を 1 から 2 の範囲でいろいろ変えて含有水分を測定した結果を第 1 図に示す。試料油は充分攪拌した後採取容器（50mL 注射器）に同時に採取し、測定中他の試料はシリカゲル封入デシケータ中に保管した。

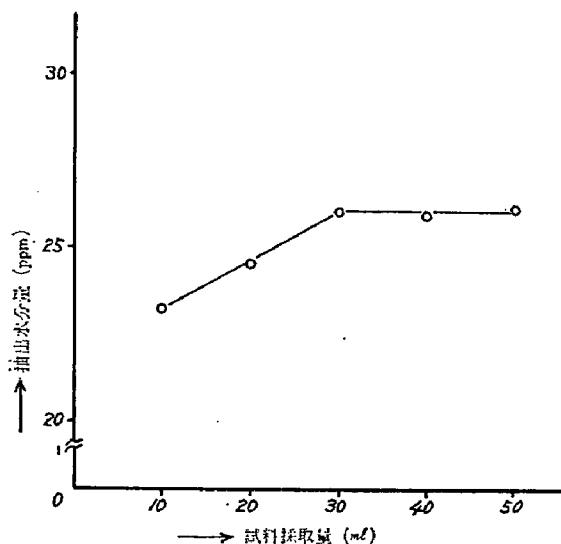


第 1 図 試料油量 (40mL) と溶剤量の関係

この結果から、脱水溶剤量が試料油量の 1.5 倍以上であれば、試料油の含有水分は完全に抽出されていると云える。

3-3 試料採取量の適量

試料油の量は予想含有水分量で決まるが、予想がつかない場合、仮に水分量が少ない時に試料油の量が少なければ、K・F 試薬の消費量はごく少なくなるため滴定ビュレットの読取り誤差によって正確な測定ができなくなる。また、逆の場合には K・F 試薬の消費量が多くなり、測定時間が長くなるので、試料油の適量を調べる必要がある。第 2 図は試料油の量を変えて含有水分を測定した結果を示す。試料油の採取方法及び保管方法は 3-2 の場合と同じで、脱水溶剤の量は試



第2図 試料採取量と抽出水分量の関係

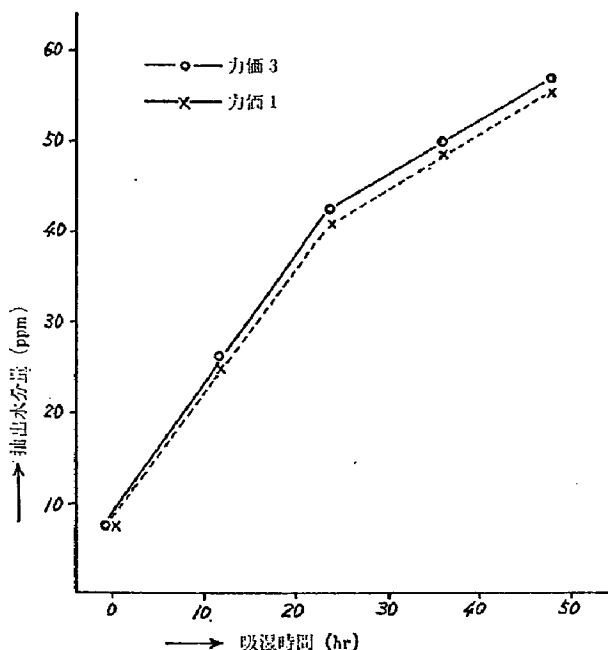
料油の1.5倍である。

この結果から、試料油の量が少ない場合には抽出水分量は若干少なめに測定されている。従って、試料採取量は40~50mlが適量だと云える。

3-4 K・F 試薬の力価の違いによる影響

K・F 試薬には、一般測定用として力価3のものと、微量水分測定用として力価1のものがあるが、絶縁油の水分測定用としては、どちらが正確に測定できるかを調べるために、試料油を恒湿デシケータ内で吸湿させながら水分測定を行なった結果を第3図に示す。

この測定結果から、力価3の測定値と力価1の測定値とはほとんど差がなく、若干力価1で測定した方が水分量が少なめに測定される。これは力価3と力価



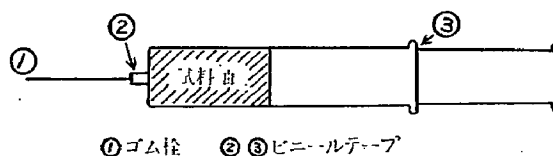
第3図 K・F 試薬の力価の違いと抽出水分量の関係

1とではK・F試薬の消費量が違うため、ビュレットの読取り誤差が力価1の方が小さいためだと考えられるが、測定時間が長くなる欠点があり、これを考慮すれば、力価3で測定しても充分である。しかし、含有水分が10(ppm)以下の場合には、力価3で測定すると誤差が大きくなり、力価1で測定した方が良い結果を得るとの報告⁽⁷⁾もある。

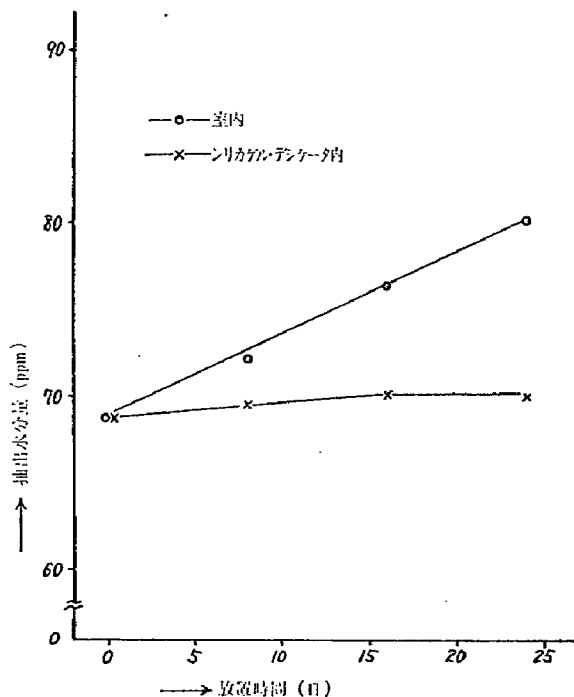
3-5 採取試料の放置時間の影響

数多くの試料を測定する場合、残りの試料を保管する方法を検討するため、採取試料の放置時間の影響について検討を行なった。試料は十分に攪拌した後50 (ml)の注射器に同時に採取し、第4図に示すように①の針先をゴム栓で、②の針の付根部分と③の筒とシリンドラ接触部分をビニール・テープでシールし、室内に放置した場合とシリカゲル封入デシケータ内に放置した場合の抽出水分量の測定を行なった。第1回測定を試料採取直後に行ない、以後8日ごとに測定して24日間放置した時の水分量の変化を第5図に示す。

図から明らかなように、室内に放置した場合は放置日数の経過に伴ない水分量が比例的に増加し、シリカゲル封入デシケータ内に放置した場合は水分量の変化



第4図 採取容器のシール部分



第5図 採取試料の放置時間と抽出水分量の関係

がほとんど見られない。従って、試料を保管する場合は、注射器の針先等洩れの生じる恐れのある部分を完全にシールして乾燥剤を入れた密封容器内に保管する必要がある。

4 あとがき

前述の測定結果から、K・F 法による絶縁油水分測定法（案）としてまとめてみると下記のようなになる。

- ① K・F 試薬の力価検定には標準水メタノール液を使用して行う。この場合検定を行なう前に滴定フラスコ内を無水の状態にすることが必要である。
- ② K・F 試薬は力価 3 のものを使用。但し、含有水分が 10(ppm) 以下の場合は力価 1 のものを使用する。
- ③ 試料採取量は 40～50(mL)
- ④ 脱水溶剂量は試料の 1.5 倍以上で、試料注入前に K・F 試薬で無水の状態にし、試料注入後は十分に

攪拌する。

- ⑤ 採取試料を保管する場合は、針先等をシールして乾燥剤封入の密封容器内で保管する。

尚、最近合成絶縁油として用いられているシリコン油については、使用する脱水溶剤によって大きな誤差を生じることが鉄道技研等の研究によって判ってきているので、シリコン油等合成油については別の機会に発表したい。

参 考 文 献

- ① 石井他：電気学会論文誌，Vol.92-A，No.3
- ② 石井他：電気学会誌，Vol.91，No.6
- ③ 河村，山田：新電気絶縁油
- ④ JIS K 0068，化学製品の水分試験方法
- ⑤ JIS K 4101，タール中間物一般試験方法
- ⑥ 絶縁油研究会ケーブル油部会資料，C-34-6
- ⑦ 石油学会油浸絶縁専門委員会資料，油浸—2—19